

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-3069

(P2003-3069A)

(43)公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 83/04
C 08 K 3/40
H 01 B 3/00
3/46
7/295

識別記号

F I
C 08 L 83/04
C 08 K 3/40
H 01 B 3/00
3/46
7/34

テ-マコ-ト⁸(参考)
4 J 0 0 2
5 G 3 0 3
A 5 G 3 0 5
D 5 G 3 1 5
B

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願2001-188014(P2001-188014)

(22)出願日

平成13年6月21日(2001.6.21)

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 中村 賢一郎

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

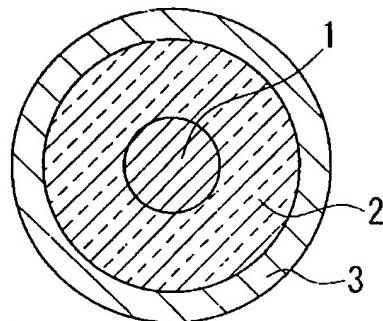
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコーン樹脂組成物およびそれを用いた低圧耐火ケーブル

(57)【要約】

【課題】導体上にシリコーン樹脂組成物からなる耐火絶縁層が設けられた低圧耐火ケーブルにおいて、良好な耐火性を有するとともに、加熱時における耐火絶縁層の電気絶縁性を高める。

【解決手段】前記シリコーン樹脂組成物として、軟化開始温度500°C以下、かつ結晶化開始温度840°C以下のガラスフリットをシリコーン樹脂に配合した組成物であって、かつ前記組成物全量中のアルカリ金属の含有量が、上記シリコーン樹脂1g当たり、 1.0×10^{-4} ~ 1.5×10^{-4} molであるものを使用する。導体1上に、前記シリコーン樹脂組成物からなり、架橋された耐火絶縁層2が設けられた低圧耐火ケーブルを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟化開始温度500°C以下、かつ結晶化開始温度840°C以下のガラスフリットをシリコーン樹脂に配合した組成物であって、この組成物全量中のアルカリ金属の含有量が、上記シリコーン樹脂1g当たり、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ molであることを特徴とするシリコーン樹脂組成物。

【請求項2】 導体上に、前記シリコーン樹脂組成物からなり、架橋された耐火絶縁層が設けられたことを特徴とする低圧耐火ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、導体上にシリコーン樹脂組成物からなる耐火絶縁層が設けられた低圧耐火ケーブルに関し、良好な耐火性を有するとともに、燃焼時における耐火絶縁層の電気絶縁性を高めるようにしたものである。

【0002】

【従来の技術】低圧耐火ケーブルとは、消防用非常設備の電気配線に使用され、火災中においても電線としての性能を所定時間保持し、消火設備、避難誘導表示機器等に一定時間給電することを目的とする耐火ケーブルのうち、供用電圧が600V以下のものをいう。その規格は、消防庁の低圧耐火ケーブル認定試験基準（J M C A 試第1010号）に定められている。

【0003】上記基準に合格する低圧耐火ケーブルとしては、従来、導体上にマイカテープを巻き回してなる耐火層を設け、この耐火層の上に架橋ポリエチレン等からなる絶縁層を設け、さらにこの絶縁層の上に可塑化ポリ塩化ビニル等からなるシースを押出被覆したものが知られている。しかし、このような構造の低圧耐火ケーブルは、耐屈曲性が十分でなく、過度に屈曲するとマイカテープが破損して耐火性が低下するおそれがあること、また、マイカテープの切断が困難であって、端末加工時の導体口出しの作業性が低いこと等の欠点があった。

【0004】このような不具合を解決するために、低圧耐火ケーブルの導体上に、耐火絶縁層として、軟化開始温度500°C以下、かつ結晶化開始温度840°C以下のガラスフリットをシリコーン樹脂組成物からなり、架橋されたものを設ける方法が提案されている（特願2001-65154参照）。

【0005】しかし、このような低圧耐火ケーブルでは、前記基準に定める耐火試験において、加熱時に耐火絶縁層の絶縁抵抗が急激に低下して、その基準値を下回り、認定試験に不適合と判定されることがあった。これは、ガラスフリットに由来するアルカリ金属イオンが、高温下、耐火絶縁層内を移動することで、耐火絶縁層の電気伝導性が増加するためと考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題

は、導体上にシリコーン樹脂組成物からなる耐火絶縁層が設けられた低圧耐火ケーブルにおいて、良好な耐火性を有するとともに、加熱時における耐火絶縁層の電気絶縁性を高めることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題は、前記シリコーン樹脂組成物として、軟化開始温度500°C以下、かつ結晶化開始温度840°C以下のガラスフリットをシリコーン樹脂に配合した組成物であって、この組成物全量中のアルカリ金属の含有量が、上記シリコーン樹脂1g当たり、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ molであるものを用い、導体上に、この組成物からなり、架橋された耐火絶縁層が設けられた低圧耐火ケーブルによって解決される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を用いて詳しく説明する。図1は、本発明に係る低圧耐火ケーブルの一例を示すものである。図1中、符号1は導体を示し、これは無酸素銅など公知のものからなる。この導体1上には耐火絶縁層2が設けられ、この耐火絶縁層2上にはシース3が設けられて、この例の低圧耐火ケーブルが構成されている。この低圧耐火ケーブルの寸法としては、例えば、導体1の断面積を $1.2 \sim 600 \text{ mm}^2$ としたとき、耐火絶縁層2の厚みを $1.1 \sim 3.5 \text{ mm}$ 、シース3の厚みを $1.5 \sim 2.3 \text{ mm}$ とすることができる。

【0009】耐火絶縁層2は、耐火層と絶縁層を兼ねるものであって、シリコーン樹脂とガラスフリットを必須成分とするシリコーン樹脂組成物からなり、この組成物が架橋されているものである。上記シリコーン樹脂としては、ジメチルシリコーン樹脂、メチルビニルシリコーン樹脂、メチルフェニルシリコーン樹脂等、ポリシロキサンを主体とする公知のシリコーン樹脂に、微粉状シリカを配合して混練した、押出成形が可能な熱可塑性のものが用いられる。

【0010】また、前記ガラスフリットは、シリコーン樹脂の燃焼時に生成する酸化ケイ素を主成分とする無機質の殻の強度を高めるためのものである。このガラスフリットには、釉薬（うわぐすり）を溶融し、冷却して粉碎し、粒径を $100 \mu\text{m}$ 以下とした粉末が用いられる。この粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、シリコーン樹脂と混練しても十分に混和されなくなるので、好ましくない。

【0011】このガラスフリットとしては、軟化開始温度が500°C以下、好ましくは350~500°Cであって、かつ、結晶化開始温度が840°C以下、好ましくは500~840°C以下のものが用いられる。

【0012】本発明において、ガラスフリットの軟化開始温度とは、ガラスフリットが加熱されて軟化し始める温度をいい、具体的には高温顕微鏡による観察下、ガラスフリットの粉末が溶融し始め、粉末の角がなくなる温度を測定することで求められる。

【0013】実際の耐火試験の状況から、前記シリコーン樹脂組成物が燃焼する温度領域は、350～500°Cであることが判明した。この温度領域でガラスフリットが溶融しないと、シリコーン樹脂の燃焼時に生成する無機質の殻が膨張して崩壊することがわかった。すなわち、ガラスフリットが上記温度領域で溶融することにより、前記無機質の殻が溶融したガラスフリットにからめられ、その膨張が抑制され、緻密で高強度の耐火物の層が形成されることになる。このような理由により、軟化開始温度を500°C以下と定めたのである。

【0014】また、結晶化開始温度は、ある種のガラスフリットにおいて、一旦溶融したものをさらに加熱してゆくと、ある温度でガラスが結晶化することがあり、その温度を結晶化開始温度といい、具体的には示差走査熱量測定法(DSC)での吸熱ピーク温度を測定することを求められる。

【0015】高温で結晶化する種類のガラスフリットでは、シリコーン樹脂が燃焼して生成する殻を、高温においても補強することができる。それに対して、高温で結晶化しない種類のガラスフリットでは、高温では流動性が高くなり、殻の補強効果が小さい。そのため、本発明で用いられるガラスフリットは、高温で結晶化するものに限定される。そして、前記耐火試験では、最高到達温度が840°Cと定められているので、この温度より低い温度で結晶化するガラスフリットでなければ、加熱時において、殻の補強効果が十分に得られない。このような理由により、結晶化開始温度を840°C以下と定めたのである。

【0016】このような特性を有するガラスフリットは、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 CaO 、 As_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 などの酸化物を成分とするガラス組成物から選択される。この組成の具体例としては、例えば、 Na_2O ：20重量%、 SiO_2 ：40重量%、 Al_2O_3 ：20重量%、 CaO ：20重量%を含有するものが挙げられる。

【0017】特に、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等のアルカリ金属酸化物は、軟化開始温度の低いガラス組成物を得るため、1～40重量%の範囲で含有されているのが好ましい。アルカリ金属酸化物の含有量が1重量%未満では、得られるガラス組成物の軟化開始温度が十分に低くならず、40重量%を超えると、得られるガラス組成物が高温で流動しやすくなり、ついには液状化するので好ましくない。

【0018】また、前記ガラスフリットとしては、シリコーン樹脂への分散性ならびに相溶性を向上させるため、シランカップリング剤による表面処理を施したもののが好ましい。上記シランカップリング剤としては、アミノシラン、エポキシシラン、アルキルシラン、メルカプトシラン、フェニルシラン、ビニルシラン等、公知のも

のが用いられる。表面処理方法としては、シランカップリング剤のアルコール溶液にガラスフリットを浸漬し、乾燥する方法等、周知の方法が適用できる。

【0019】前記ガラスフリットの配合量は、シリコーン樹脂100重量部に対して、1～40重量部とするのが好ましい。1重量部未満では燃焼時の殻の強度が十分に向上せず、40重量部を超えるとシリコーン樹脂組成物の機械的強度、押出成形性が低下する。

【0020】上記シリコーン樹脂組成物の架橋のため、有機過酸化物などの架橋剤が添加される。この架橋剤の具体例としては、ジクミルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、ジーテーブルバーオキサイド等が挙げられる。この架橋剤の配合量は、シリコーン樹脂100重量部に対して、0.5～3重量部とされる。0.5重量部未満では架橋が不十分に行われず、3重量部を超えると押出成形時にスコーチを生じることがある。

【0021】上記シリコーン樹脂組成物には、これ以外に、種々の添加剤、例えば充填剤、着色剤、安定剤等を適宜添加することができる。また、酸化チタン、酸化鉄、セリウム系金属酸化物、カーボンブラックなどの耐熱向上剤を添加してもよい。この耐熱向上剤は、シリコーン樹脂のシロキサン結合を防止する目的のものであり、必要に応じて、シリコーン樹脂100重量部に対して10重量部以下、添加することができる。

【0022】前記シリコーン樹脂組成物では、この組成物全量中のアルカリ金属の含有量は、加熱時における耐火絶縁層の電気絶縁性を高めるため、前記シリコーン樹脂1g当たり、 1.0×10^{-4} ～ 1.5×10^{-4} molの範囲内とされる。前記アルカリ金属の含有量が、前記下限値未満では、前記ガラスフリットが不足ということであり、上述のシリコーン樹脂の燃焼時に生成する殻の補強が十分になされず、得られる低圧耐火ケーブルの加熱中600Vにおける絶縁耐力が劣ったものになる。前記上限値を超えると、このアルカリ金属のイオンが高温において耐火絶縁層内を移動し、電気伝導性を高めるので、耐火絶縁層の加熱時における絶縁抵抗が著しく低下する。

【0023】ここで、アルカリ金属の含有量とは、特定の1元素に限定せず、リチウム、ナトリウム、カリウム等、アルカリ金属に属するすべての元素の含有量の総和として、誘導結合プラズマ分光分析(ICP)によって定量される。このアルカリ金属は、主としてガラスフリットに由来するが、その含有量は、他の各種添加剤の不純物に由来するものを含めた総量として求められる。上述のガラスフリットの配合量は、ガラスフリット中のアルカリ金属酸化物の含有量の多少に応じて、上記シリコーン樹脂組成物中のアルカリ金属の含有量が上記範囲内に収まるように、調整される。

【0024】本発明のシリコーン樹脂組成物は、上述のように、前記シリコーン樹脂にガラスフリットと架橋剤

を配合し、必要に応じてその他の添加剤を添加したものであり、これは、ロールなどの混練機を用い、通常の方法で混和されて使用される。

【0025】シース3は、架橋ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、またはクロロブレンゴム、可塑化ポリ塩化ビニル等、公知の樹脂からなるものである。このような低圧耐火ケーブルの製造は、通常の押出被覆法によって行われる。例えば、図1に示した構造の耐火ケーブルでは、まず導体1に前記シリコーン樹脂組成物を押出被覆する。これを架橋装置に送り、100～200°Cに加熱してシリコーン樹脂組成物を架橋することによって耐火絶縁層2を形成する、この耐火絶縁層2の上にシース3を押出被覆する。

【0026】このような低圧耐火ケーブルにあっては、火災等により燃焼した際に、耐火絶縁層2が燃え、酸化ケイ素を主体とする殻が生成される。この殻は、耐火絶縁層2中に存在するガラスフリットによって、その機械的強度が大きく高められる。また、この耐火絶縁層2を構成するシリコーン樹脂組成物中のアルカリ金属の含有量が適切に調整されているので、加熱時においても十分な絶縁抵抗を保持する。

【0027】以下、具体例を示す。表1に示す組成のシリコーン樹脂組成物を、断面積3.5mm²の導体上に厚み1.1mmに押出被覆し、これを200°Cに加熱し架橋して耐火絶縁層を形成し、この上にポリオレフィンを押出被覆して厚み1.5mmのシースを設けることによ

よって、12種類の低圧耐火ケーブルを製造した。

【0028】表1において、「シリコーン樹脂」には汎用押出グレードの、密度1.17g/cm³のものを用いた。「ガラスフリット」には、軟化開始温度370°C、結晶化開始温度800°Cのものを、「耐熱向上剤」には、金属酸化物系のものを、「架橋剤」には有機過酸化物を用いた。

【0029】上記低圧耐火ケーブルに対して、以下の試験を行った。表1における「アルカリ金属の含有量」は、シリコーン樹脂組成物全量中のアルカリ金属の、シリコーン樹脂1g当りの含有量として、ICPによって求められた。

【0030】試験番号1～6ならびに9および10の、ガラスフリットの代わりに酸化ナトリウムまたは酸化リチウムを添加して製造したものに対しては、耐火電線認定業務委員会の認定試験に合格した試験炉において、規定の荷重を掛けない状態で燃焼試験を行い、燃焼試験前後の耐火絶縁層の絶縁抵抗の測定のみを行った。試験番号7、8、11および12の、ガラスフリットを添加して製造したものに対しては、低圧耐火電線認定試験基準に定められた耐火試験を実施した。

【0031】上記試験の結果を表1に示す。表1中、「-」は、試験途中終了のため未実施であることを示す。

【0032】

【表1】

試験番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
シリコーン樹脂組成物の組成(重量部)	シリコーン樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	酸化ナトリウム	0.5	1	4						5			
	酸化リチウム				0.2	0.5	2				3		
	ガラスフリット							3	25			1	30
	耐熱向上剤(金属酸化物系)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	架橋剤(有機過酸化物)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	合計	105	105.5	108.5	104.7	105	108.5	107.5	128.5	108.5	107.5	105.5	134.5

アルカリ金属の含有量(10 ⁻⁴ mol/g シリコーン樹脂)	1.6	3.2	12	1.3	3.2	13	1.9	13	18	19	0.7	16

項目	性 能											
	耐 火 性		絶縁 抵抗		絶縁 耐力		燃 焼 性					
耐 火 性	加熱前	50MΩ以上	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	加熱 30分	0.4MΩ以上	O	O	O	O	O	O	O	x	x	-
	耐 火 性	加熱前	1500V 1分間に耐えること	-	-	-	-	-	O	O	-	O
		加熱中	800Vに耐えること	-	-	-	-	-	O	O	-	x
		加熱直後	1500V 1分間に耐えること	-	-	-	-	-	O	O	-	-
	燃 焼 性	炉内壁より150mm以上延焼しないこと	-	-	-	-	-	-	O	O	-	O

【0033】試験番号1～6ならびに9および10のものに対する結果から明らかなように、アルカリ金属の含有量が、シリコーン樹脂1g当り、 1.5×10^{-4} mol以下であれば、加熱時の絶縁抵抗は基準値の0.4MΩ以上を達成し、 1.5×10^{-4} molを超えると、この基準値未満となつた。

【0034】ガラスフリットを添加した場合、本発明に係る、試験番号7および8の低圧耐火ケーブルは、耐火

試験のすべての項目に合格した。アルカリ金属の含有量が下限値未満である試験番号11のものは、加熱中600Vにおける絶縁耐力の試験に合格しなかつた。また、その上限値を超えた試験番号12のものは、加熱30分における絶縁抵抗の試験に合格しなかつた。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のシリコーン樹脂組成物は、軟化開始温度500°C以下、かつ結晶

化開始温度840°C以下のガラスフリットをシリコーン樹脂に配合した組成物であって、かつ前記組成物全量中、アルカリ金属の含有量が、前記シリコーン樹脂1g当たり、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ molであるので、燃焼して生成される穀の機械的強度が高いものとなるとともに、加熱時に所定の絶縁抵抗を維持する。

【0036】また、本発明の低圧耐火ケーブルは、導体上に、前記シリコーン樹脂組成物からなり、架橋された

耐火絶縁層が設けられたものであるので、良好な耐火性を有するとともに、加熱時においても十分な絶縁性能を発揮する。

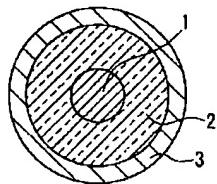
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の低圧耐火ケーブルの一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1…導体、2…耐火絶縁層、3…シース。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CP031 CP141 DL006 FD01
FD14 GQ00 GQ01
5G303 AA06 AB20 BA12 CA02 CA09
CD01
5G305 AA02 AB02 AB25 BA15 CA26
CA54 CC14 CD13
5G315 CA01 CB02 CC08 CD06 CD17